

# ÍNDICE

PRÓLOGO .....	13
RECOMENDACIONES PARA EL ESTUDIO.....	15
CAPÍTULO 1. Expresión de los resultados analíticos .....	17
1. Unidades químicas más utilizadas.....	19
2. Formas de expresar la concentración .....	20
3. Cifras significativas.....	25
3.1. Reglas del cálculo de errores.....	26
4. Problemas resueltos .....	28
5. Problemas de autoevaluación.....	58
5.1. Resolución de los problemas de autoevaluación .....	59
CAPÍTULO 2. Equilibrios ácido-base.....	63
1. Teorías ácido-base.....	65
1.1. Teoría de Arrhenius.....	65
1.2. Teoría de Brønsted-Lowry .....	65
1.3. Teoría de Lewis .....	66
2. Equilibrios ácido-base en agua .....	66
3. Autoprotólisis del agua: concepto de pH.....	68
4. Ácidos y bases fuertes .....	69
4.1. Ácidos fuertes.....	69
4.2. Bases fuertes.....	74
5. Sistemas monopróticos HA/A <sup>-</sup> .....	77
5.1. Ácido débil HA .....	77
5.1.1. Simplificaciones .....	78
5.2. Base débil A <sup>-</sup> .....	82
5.2.1. Simplificaciones .....	83
5.3. Disoluciones reguladoras .....	87
5.3.1. Disoluciones de mezclas reguladoras.....	89

5.3.1.1. Capacidad de amortiguación o tamponamiento	90
5.3.1.2. Preparación de las disoluciones reguladoras.....	90
6. Sistemas polipróticos.....	90
6.1. Cálculos de pH .....	91
6.1.1. Ácidos polipróticos .....	91
6.1.2. Sales de ácidos polipróticos.....	93
6.1.3. Disoluciones reguladoras.....	95
7. Valoraciones ácido-base.....	96
7.1. Tipos generales de curvas de valoración.....	98
7.1.1. Valoraciones de cuatro términos.....	99
7.1.2. Valoraciones de tres términos .....	105
7.1.3. Valoraciones de dos términos.....	110
7.2. Determinación del punto final de una valoración .....	114
8. Indicadores ácido-base .....	117
9. Representación logarítmica de un sistema ácido-base monoprótico..	119
9.1. Representación gráfica $\log C_i = f(\text{pH})$ .....	120
9.2. Ácido monoprótico débil HA.....	125
9.3. Base monoprótica débil B .....	126
9.4. Mezcla de un ácido y una base monopróticos .....	127
10. Representación logarítmica de un sistema ácido-base poliprótico .	137
10.1. Sistema diprótico: $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ .....	137
11. Problemas resueltos .....	140
12. Problemas de autoevaluación.....	187
12.1. Resolución de los problemas de autoevaluación .....	189
CAPÍTULO 3. Equilibrios de formación de complejos .....	205
1. Introducción.....	207
2. Equilibrios y constantes de formación .....	209
3. Diagramas logarítmicos de concentración .....	210
4. Valoraciones de formación de complejos .....	223
4.1. Curvas de valoración con AEDT .....	224
4.2. Indicadores utilizados en las valoraciones de formación de complejos.....	226
5. Aplicaciones analíticas de las reacciones de formación de complejos	227
6. Problemas resueltos .....	229
7. Problemas de autoevaluación.....	245
7.1. Resolución de los problemas de autoevaluación .....	245
CAPÍTULO 4. Equilibrios de precipitación .....	249
1. Introducción.....	251
2. Condiciones de precipitación y de disolución .....	252
3. Comienzo y final de la precipitación .....	252
4. Precipitación fraccionada.....	253
5. Disolución de precipitados .....	254

6. Curvas de valoración.....	256
6.1. Detección del punto final. Indicadores.....	259
7. Aplicación de los métodos gráficos a la precipitación y solubilización de precipitados o compuestos poco solubles .....	260
7.1. Diagramas $\log C_i = f(pX)$ .....	260
7.1.1. Sistemas químicos que intercambian una partícula: $\downarrow AX/A$ .....	260
7.1.2. Sistemas químicos que intercambian varias partículas: $\downarrow A_m X_n/A$ .....	275
7.2. Diagramas $\log C_i = f(pH)$ .....	280
8. Problemas resueltos .....	284
9. Problemas de autoevaluación.....	301
9.1. Resolución de los problemas de autoevaluación .....	302
CAPÍTULO 5. Equilibrios de oxidación-reducción .....	307
1. Introducción .....	309
2. Células galvánicas .....	310
3. Potenciales de electrodo .....	311
3.1. Potenciales normales .....	312
3.2. Ecuación de Nernst.....	316
3.2.1. Ecuación de Nernst para una semicélula .....	316
3.2.2. Ecuación de Nernst para una reacción completa .....	317
4. Constante de equilibrio y potencial de equilibrio .....	318
4.1. Cálculo del potencial de equilibrio de una reacción redox .....	320
5. Representación logarítmica de un sistema redox: $\log C_i = f(E)$ .....	321
6. Intervención de los sistemas redox del disolvente .....	328
6.1. El agua puede actuar como reductor.....	328
6.2. El agua puede actuar como oxidante .....	329
7. Curvas de valoración redox .....	330
7.1. Condiciones que deben cumplir los potenciales de los sistemas redox para obtener una determinada precisión en el punto de equivalencia.....	333
8. Problemas resueltos .....	339
9. Problemas de autoevaluación.....	390
9.1. Resolución de los problemas de autoevaluación .....	391
BIBLIOGRAFÍA.....	395
TABLAS.....	399
ÍNDICE ALFABÉTICO .....	411

## 1. TEORÍAS ÁCIDO BASE

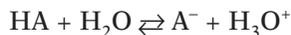
Se han propuesto varias teorías para explicar o clasificar las propiedades ácido-base de las sustancias, entre ellas se encuentran:

1. Teoría de Arrhenius.
2. Teoría de Brönsted-Lowry.
3. Teoría de Lewis.

### 1.1. Teoría de Arrhenius

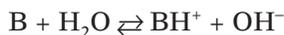
Arrhenius introdujo en 1894 una teoría por la que le dieron el Premio Nobel, en la que definía un **ácido** como una **sustancia que se disocia parcial o totalmente en agua para dar iones hidrógeno**, que se asocian con el disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dando lugar a iones hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Así, si HA es un ácido puede reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}$  según:



**Base** es toda **sustancia que se disocia parcial o totalmente en agua para dar iones hidróxido**.

Si B es una base puede reaccionar con el agua según:



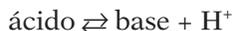
Esta teoría sólo se puede aplicar cuando se utiliza el agua como disolvente.

### 1.2. Teoría de Brönsted-Lowry

En 1923 Brönsted y Lowry describieron separadamente la que hoy se conoce como teoría de Brönsted-Lowry en donde afirman que **ácido es toda sus-**

**tancia que es capaz de donar un protón y base toda sustancia que pueda aceptar un protón.**

De esta manera se puede escribir la semirreacción:



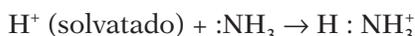
El ácido y la base de una semirreacción se denominan **pares conjugados**.

Como los protones libres no existen en disolución, para que una base acepte protones tiene que existir un ácido que done dichos protones, por lo tanto una reacción ácido-base es una combinación de dos semirreacciones.

### 1.3. Teoría de Lewis

También en 1923 Lewis introdujo la teoría electrónica de los ácidos y las bases. En la teoría de Lewis un **ácido es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones** y una **base es una sustancia capaz de ceder un par de electrones**.

Ejemplos de reacciones ácido-base serían:



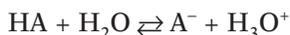
En el segundo ejemplo el cloruro de aluminio es un ácido y el éter una base.

A continuación se aplicará la teoría de Brønsted-Lowry para estudiar los equilibrios.

## 2. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE EN AGUA

Cuando un ácido o una base se disuelven en agua se disocian o ionizan y el grado de disociación depende de la fuerza del ácido o de la base. **Un electrolito fuerte está totalmente disociado** mientras que **un electrolito débil está parcialmente disociado**.

La fuerza de un ácido o de una base no es más que la medida con que se produce su reacción con el disolvente. En el caso del agua, un **ácido es tanto más fuerte cuanto más desplazada esté la reacción:**



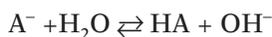
hacia la derecha.

La medida del desplazamiento de la reacción viene dada por la **constante de disociación del ácido  $K_{HA}$**  (constante de acidez):

$$K_{HA} = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]}$$

Si  $K_{HA}$  tiene un valor elevado, el ácido es fuerte, lo que indica que reacciona fácilmente con el agua cediéndole protones. Si  $K_{HA}$  tiene un valor bajo, el ácido es débil y cede difícilmente protones al agua. Ejemplos de ácidos fuertes: HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, etc y de ácidos débiles: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HCN, etc.

La fuerza de una base es la medida con que se produce su reacción con el disolvente. En medio acuoso, la reacción es:



Se puede conocer la extensión de esta reacción a partir de la constante de equilibrio  $K_{A^-}$  (constante de basicidad):

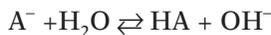
$$K_{A^-} = \frac{[HA] \times [OH^-]}{[A^-]}$$

Valores elevados de  $K_{A^-}$  corresponden a bases fuertes y valores bajos a bases débiles.

Si un ácido es fuerte y cede fácilmente protones al agua:



la reacción inversa



estará poco desplazada, por lo que **a un ácido fuerte le corresponde una base conjugada débil y viceversa.**

### Ejemplos:

HClO <sub>4</sub>	ácido fuerte	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	base débil
Fe <sup>3+</sup>	ácido fuerte	Fe(OH) <sup>2+</sup>	base débil
HS <sup>-</sup>	ácido fuerte	S <sup>2-</sup>	base débil

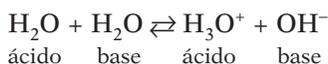
Frecuentemente se encuentran situaciones intermedias, así el ácido acético CH<sub>3</sub>-COOH es moderadamente débil y su base conjugada, el ion acetato

$\text{CH}_3\text{-COO}^-$  es también moderadamente débil, siendo más fuerte el  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  como ácido que el  $\text{CH}_3\text{-COO}^-$  como base.

En disolventes distintos del agua, el carácter ácido o básico de una especie se puede modificar apreciablemente, ya que la extensión con la que se produce la reacción ácido-base con el disolvente depende del carácter ácido-base del mismo.

### 3. AUTOPROTÓLISIS DEL AGUA: CONCEPTO DE pH

El agua puede comportarse como ácido o como base dependiendo de la especie con que se le enfrenta. También puede reaccionar consigo misma en un proceso ácido-base de **autoprotólisis**:



El protón solvatado  $\text{H}_3\text{O}^+$  se puede escribir para simplificar como  $\text{H}^+$ , con lo que la reacción anterior queda como:



Esta reacción representa el equilibrio de autoprotólisis o de disociación del agua, cuya constante de equilibrio  $K_W$  se expresa como:

$$K_W = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$$

La concentración del  $\text{H}_2\text{O}$  no aparece en la ecuación porque en disoluciones diluidas (disolvente casi puro), como son las que se estudiarán, su actividad<sup>1</sup> se considera la unidad.

La constante de este equilibrio, que se denomina **producto iónico del agua**,  $K_W$ , toma el valor de  $10^{-14}$  a 25 °C y aumenta ligeramente con la temperatura.

En agua pura:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ moles/L}$$

Esto indica que el agua está muy poco disociada y por lo tanto se comporta como un ácido o una base débil.

Si en el agua se encuentran disueltas especies ácidas, su concentración en  $\text{H}^+$  será mayor que en iones  $\text{OH}^-$ . Si contiene especies básicas, la concentración de  $\text{H}^+$  será menor que la de  $\text{OH}^-$ , por lo tanto:

<sup>1</sup> La actividad de una especie «i» es igual a su concentración  $C_i$ , multiplicada por el factor de actividad  $f_i$ , es decir:  $a_i = C_i \times f_i$ .

**Medio neutro:**  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}M$

**Medio ácido:**  $[H^+] > [OH^-]$      $[H^+] > 10^{-7}M$      $[OH^-] < 10^{-7}M$

**Medio básico:**  $[H^+] < [OH^-]$      $[H^+] < 10^{-7}M$      $[OH^-] > 10^{-7}M$

La concentración de protones suele expresarse en forma logarítmica mediante el **concepto de pH**:

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \text{ por lo tanto } [H^+] = 10^{-pH}$$

De la misma manera se puede expresar la concentración de iones  $OH^-$  mediante el pOH:

$$pOH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} \text{ por lo tanto } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Si en la expresión de autoprotólisis del agua:

$$K_w = [H^+] \times [OH^-]$$

se toman logaritmos

$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

y si cambian de signo queda:

$$-\log K_w = -\log [H^+] - \log [OH^-] \text{ es decir: } pH + pOH = 14$$

Por lo tanto:

**Medio ácido:**             $pH < pOH$              $pH < 7$              $pOH > 7$

**Medio neutro:**             $pH = pOH = 7$

**Medio básico:**             $pH > pOH$              $pH > 7$              $pOH < 7$

## 4. ÁCIDOS Y BASES FUERTES

Se consideran ácidos y bases fuertes los que se disocian totalmente en agua y su constante de equilibrio es mucho mayor que la unidad.

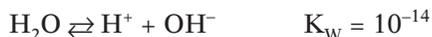
### 4.1. Ácidos fuertes

Si HA es un ácido fuerte:



quiere decir que se disocia totalmente y no queda en disolución la especie molecular HA, sólo los iones  $A^-$  y  $H^+$ .

Pero al mismo tiempo se disocia el agua:



y la concentración de protones total es la suma de los protones que provienen del ácido más los que proceden del agua:

$$[\text{H}^+]_{\text{Total}} = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

**Si el ácido se encuentra relativamente concentrado**, la  $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$  es mucho mayor que la  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ , por lo que:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = [\text{HA}]_{\text{inicial}} = C_0$$

Por lo tanto, si se conoce la concentración inicial del ácido, se puede calcular todas las concentraciones de las especies en disolución.

### Ejemplo:

Calcular las concentraciones de  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , el pH y el pOH en una disolución de HCl 0,01M.

SOLUCIÓN:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M} \quad \text{pH} = 2,0 \quad \text{pOH} = 12$$

RESOLUCIÓN:



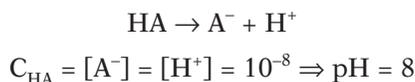
$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,01 \text{ M} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 2,0$$

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 12$$

Este tratamiento es válido mientras que el ácido no sea excesivamente diluido.

**Si el ácido estuviera muy diluido**, es decir si su concentración fuera  $10^{-8}$  M, entonces:



Este valor de pH es imposible, ya que la disolución de un ácido resultaría ser básica. Lo que ocurre es que cuando el ácido está tan diluido se ha de tener en cuenta la concentración de protones que provienen de la disociación del agua, que puede ser más importante que la de los protones que proceden del ácido.

En este caso se tiene que resolver un sistema de ecuaciones, de las cuales dos corresponden al balance de masas y al balance de cargas, pudiendo definirse:

*Balance de masas: Las ecuaciones de ajuste de masas relacionan las concentraciones de equilibrio de las distintas especies entre sí, por lo que la suma de las concentraciones de todas las formas en las que se pueda encontrar una especie, será igual a la concentración total de esa especie.*

*Balance de cargas: las disoluciones de electrolitos son eléctricamente neutras ya que la concentración molar de las cargas positivas es siempre igual a la concentración molar de las cargas negativas.*

$$\text{Equilibrio del agua: } K_{\text{W}} = 10^{-14} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] \quad [2.1]$$

$$\text{Balance de masas: } C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] \text{ ya que HA no existe en disolución} \quad [2.2]$$

$$\text{Balance de cargas: } [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad [2.3]$$

De la [2.1] se puede despejar

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]}$$

y se puede sustituir en la [2.3]

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}} + \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \quad [2.4]$$

Ecuación general para todos los casos de ácidos fuertes

**Simplificaciones:**

- **Si el ácido está suficientemente concentrado:**

$$C_{\text{HA}} \gg \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]} \quad [\text{H}^+] = C_{\text{HA}}$$